

2/19/1

002530278

WPI Acc No: 1980-48305C/198028

Benzimidazolyl-2-alkane phosphonic acids - useful corrosion protection agents and wetting agents for aq. pigment dispersions

Patent Assignee: BAYER AG (FARB )

Inventor: BOTTA A; ROTHER H J; TEICHMANN G

Number of Countries: 009 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2855659	A	19800703				198028 B
EP 12909	A	19800709				198029
JP 55087796	A	19800702				198033
US 4278791	A	19810714				198131
EP 12909	B	19830615				198325
DE 2965696	G	19830721				198330

Priority Applications (No Type Date): DE 2855659 A 19781222

Cited Patents: DE 2206933; DE 2307519; US 3720498; US 3888627; 2.Jnl.Ref

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg. Main IPC Filing Notes

EP 12909 A G

Designated States (Regional): AT BE DE FR GB IT NL

EP 12909 B G

Designated States (Regional): AT BE DE FR GB IT NL

Abstract (Basic): DE 2855659 A

Benzimidazolyl-2-alkane-phosphonic acids of formula (I) are claimed in which R1 and R2 are H, low alkyl, phenyl, halogen, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, low alkoxy, or together form a fused benzene ring; R3 is H, low alkyl, or phenyl or benzyl (opt. substd. by low alkyl or halogen) and A is a 1-15C opt.

branched (un)-satd. divalent hydrocarbon gp. (opt. substd. by low alkyl, halogen-substd. phenyl, C OOH or phosphonic acid gp.). (I) may also be in the form of salts with (in)organic bases and acids.

(I) are useful as corrosion inhibitors, e.g. at 0.0001-0.3 wt.% addn. to aq., aq.-alcoholic, alcoholic and oil-contg. media such as heating fluids, cooling circuits, lubricants, motor oils, etc. (I) are also useful as wetting agents in the prodn. of highly conc. (>45 wt.% solids) pigment- and filler slurries having good pumpability.

Title Terms: BENZIMIDAZOLYL; ALKANE; PHOSPHONIC; ACID; USEFUL; CORROSION; PROTECT; AGENT; WET; AGENT; AQUEOUS; PIGMENT; DISPERSE

Derwent Class: D15; E11; H07; M14

International Patent Class (Additional): B01F-017/32; C02B-009/00; C07F-009/65; C09B-023/14; C09C-003/08; C10M-001/46; C23F-011/16

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): D04-A03; E05-G01; H07-G02; M14-F01

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* M122 M112 M125 M115 M126 M116 M129 M119 M132 M135 M139 M149 M282 M283  
 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M231 M232  
 M233 M240 M270 M281 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M332 M331 M334 M333  
 M321 M322 M323 M320 M280 M342 M340 M343 M344 M350 M370 M391 M392 M393  
 B720 B815 B819 B831 B615 B701 B702 B712 B713 B741 B742 B832 B833 D711  
 E250 G100 M533 M532 M531 G561 G562 G563 G553 G541 G542 G543 G599 H141  
 H181 H201 J171 J172 J173 H341 H342 H343 H541 H542 H543 H601 H608 H609  
 H685 H602 H603 H604 H721 Q231 Q437 M511 M520 Q416 J012 J013 M530 M540  
 M541 M542 Q461 Q462 M710 M411 M902

Ring Index Numbers: 02785; 02788

BEST AVAILABLE COPY

⑤ Int. Cl. 3 - Int. Cl. 2

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Int. Cl. 2:

C 07 E 9/65

C 02 C 10/00

B 01 F 17/32

DE 28 55 659 A 1

⑪  
⑫  
⑬  
⑭

## Offenlegungsschrift

28 55 659

Aktenzeichen: P 28 55 659.4

Anmeldetag: 22. 12. 78

Offenlegungstag: 3. 7. 80

⑯

Unionspriorität:

⑯ ⑯ ⑯

⑤

Bezeichnung: Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren

⑦

Anmelder: Bayer AG, 5090 Leverkusen

⑧

Erfinder: Botta, Artur, Dr.; Rother, Heinz-Joachim, Dr.;  
Teichmann, Günther, Dr.; 4150 Krefeld

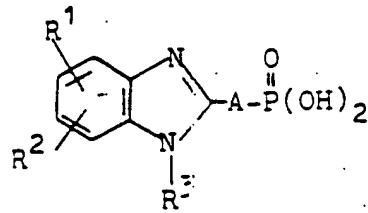
55 659 A 1

DE

- 24 -

Patentansprüche:

## 1) Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren der Formel



worin

5       $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Niederalkyl, Phenyl Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Niederalkoxy bedeuten oder gemeinsam einen ankondensierten Benzolring bilden,

10       $R^3$  Wasserstoff, Niederalkyl oder gegebenenfalls durch Niederalkyl oder Halogen substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeutet, und

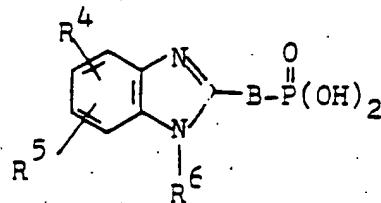
15      A ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter bivalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, der durch gegebenenfalls durch Niederalkyl oder Halogen substituiertes Phenyl oder durch Carboxyl oder durch die Phosphonsäuregruppe substituiert sein kann.

20      und deren Salze mit anorganischen oder organischen Basen und Säuren.

Le A 19 307

030027/0386

2) Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel



worin

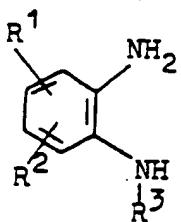
5 R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Methyl, Chlor, Methoxy oder Nitro,

R<sup>6</sup> Wasserstoff, Methyl, Benzyl, Phenyl und

10 B Methylen, Äthylen, Propylen, Butylen, Vinylen, Phenylvinylen, Carboxyäthylen, Carboxypropylen, Dicarboxypropylen, Di-carboxybutylen, Phosphonopropylen, Phosphonobutylen

bedeuten.

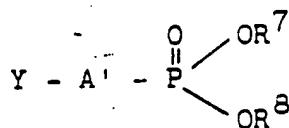
3) Verfahren zur Herstellung von Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß 15 man o-Arylendiamine der Formel



worin

$R^1, R^2, R^3$  die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben

mit Phosphoncarbonsäureverbindungen der Formel



5

worin

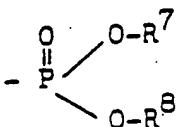
Y Carboxy, Carbalkoxy, Carbphenoxy, Cyano, Carbamid oder Carbochlorid bedeutet,

10

$R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl bedeuten oder gemeinsam über eine Äthylen- oder Propylenbrücke einen Ring bilden können, und

15

$A'$  ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter bivalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, der durch gegebenenfalls durch Niederalkyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder durch Carboxy oder die Gruppe



20

substituiert sein kann, worin  $R^7$  und  $R^8$  die oben genannte Bedeutung haben

in Gegenwart einer Säure umgesetzt.

- 4) Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es in Gegenwart einer wäßrigen Protonensäure durchgeführt wird.
- 5) Verfahren nach den Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an Säure im Reaktionsgemisch von 5 bis 90 Gew.-% beträgt.
- 6) Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung im Temperaturbereich von 50 bis 200°C. durchgeführt wird.
- 10 7) Korrosionsschutzmittel, enthaltend Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren und/oder deren Salze nach Anspruch 1.
- 15 8) Netzmittel für die Herstellung von wäßrigen Pigment- und Füllstoffaufschlammungen, enthaltend Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren und/oder deren Salze nach Anspruch 1.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
 Zentralbereich  
 Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk

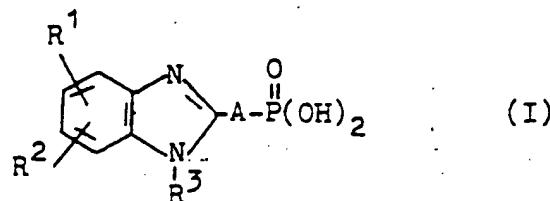
Mn/Zar

20. DEZ. 1978

Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren

Die Erfindung betrifft neue Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren und deren entsprechende Salze, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Korrosionsschutzmittel oder Netzmittel.

5 Es wurden neue Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren der Formel



worin

10  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Niederalkyl, Phenyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Niederalkoxy bedeuten oder gemeinsam einen ankondensierten Benzolring bilden,

Le A 19 307

030027/0386

R<sup>3</sup> Wasserstoff, Niederalkyl oder gegebenenfalls durch Niederalkyl oder Halogen substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeutet, und

A ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter bivalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, der durch gegebenenfalls durch Niederalkyl oder Halogen substituiertes Phenyl oder durch Carboxyl oder durch die Phosphonsäuregruppe substituiert sein kann,

und deren Salze mit anorganischen oder organischen Basen und Säuren gefunden...

Niederalkylreste für das erfindungsgemäße Verfahren können geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sein.

Beispielsweise seien genannt:  
Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl und Isohexyl.

Halogenreste für das erfindungsgemäße Verfahren können Fluor, Chlor, Brom oder Jod, bevorzugt Fluor und Chlor, sein.

Niederalkoxyreste für das erfindungsgemäße Verfahren können einen geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1 bis 2 Kohlenstoffatomen enthalten.

Beispielsweise seien genannt:  
Methoxy, Äthoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy,

Le A 19 307

030027/0386

Pentoxy, Isopentoxy, Hexoxy und Isohexoxy.

Falls R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam einen an den aromatischen Kern des Benzimidazolylrestes ankondensierten Benzolring bilden, erhält man einen Naphthimidazolylrest.

- 5 A für das erfindungsgemäße Verfahren kann ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter bivalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15, bevorzugt mit 1 bis 12, insbesondere mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sein.
- 10 Beispielsweise sei genannt:  
Methylen, Äthylen, Vinylen, Propylen, Butylen, Butenyl, Pentylen, Hexylen, Hexenylen, Cyclohexylen, Cyclopentylen, Heptylen, Octylen, Decylen, Dodecylen.

Diese können gegebenenfalls durch Phenyl, Tollyl, Äthylphenyl, Xylyl, Chlorphenyl, Carboxy und/oder Phosphono substituiert sein.

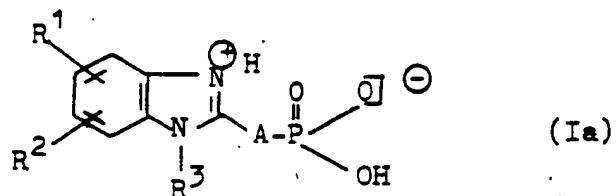
- 20 Die Salze der Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren sind ebenfalls neu. Als solche seien beispielsweise die Verbindungen genannt, die durch Umsetzung der erfindungsgemäßen Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren mit basischen Verbindungen oder mit Säuren entstehen. Als basische Verbindungen seien beispielsweise die Alkali- und Erdalkalihydroxide oder -oxide, Ammoniak oder Amine genannt. Als zweibasische Säuren können die erfindungsgemäßen Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren selbstverständlich sowohl mit einem Äquivalent als auch mit zwei Äquivalenten basischer Verbindung Salze bilden.

Bevorzugte Salze sind z.B. die Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Zink-, Chrom- und Molybdän-, Ammonium-, Niederalkylammonium-, Diniederalkylammonium-, Triniederalkylammoniumsalze.

5 Als Säuren seien z.B. Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure oder starke organische Säuren wie Trifluoressigsäure, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure genannt.

10 Bevorzugte Salze sind z.B. die Sulfate, Phosphate und Sulfonate.

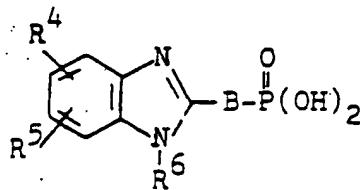
Selbstverständlich können die neuen erfindungsgemäßen Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren in ihren möglichen tautomeren Formen vorliegen. So können sie als zwitterionische Verbindungen beispielsweise auch der allgemeinen Formel



15 entsprechen. Der Einfachheit halber sollen sie jedoch in der Folge durch die allgemeine Formel I charakterisiert werden.

20

Als bevorzugte neue Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren seien Verbindungen der Formel



(II)

worin

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Methyl, Chlor, Methoxy und Nitro,

5 R<sup>6</sup> Wasserstoff, Methyl, Benzyl, Phenyl und

B Methylen, Äthylen, Propylen, Butylen, Vinylen, Phenylvinylen, Carboxyäthylen, Carboxypropylen, Dicarboxypropylen, Dicarboxybutylen, Phosphonopropylen, Phosphonobutylen

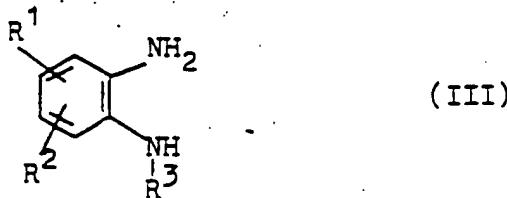
10 bedeuten,  
genannt.

Im einzelnen seien beispielsweise die folgenden Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren genannt:

15 Benzimidazolyl-methanphosphonsäure, -äthanphosphonsäure, -vinylphosphonsäure, -propanphosphonsäure, -carboxyäthanphosphonsäure, - $\beta$ -styrylphosphonsäure, -1-carboxy-1-carboxymethyl-propanphosphonsäure, (1-Methylbenzimidazolyl)-äthanphosphonsäure; (1-Phenylbenzimidazolyl)-, (1-Benzylbenzimidazolyl)-, 5-Methylbenzimidazolyl-,  
20 5-Chlorbenzimidazolyl-, 4,6-Dimethylbenzimidazolyl-, 4(5)-Methylbenzimidazolyl-methanphosphonsäure; 5-Nitrobenzimidazolyl-, 5-Methoxybenzimidazolyl-, 4(5)-Methylbenzimidazolyl-äthanphosphonsäure.

Es wurde weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der neuen Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man o-Arylendiamine der Formel

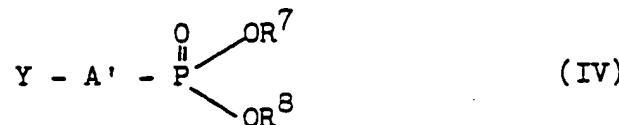
5



worin

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  die oben genannte Bedeutung haben

mit Phosphoncarbonsäureverbindungen der Formel



10 worin

$Y$  Carboxy, Carbalkoxy, Carbphenoxy, Cyano, Carbamid oder Carbochlorid bedeutet,

$R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl bedeuten oder gemeinsam über eine Äthylen- oder Propylenbrücke einen Ring bilden können, und

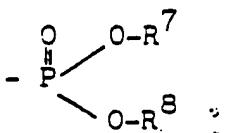
$A'$  ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter bivalenter Kohlenwasserstoff-

Le A 19 307

030027/0386

rest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, der durch gegebenenfalls durch Niederalkyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder durch Carboxy oder die Gruppe

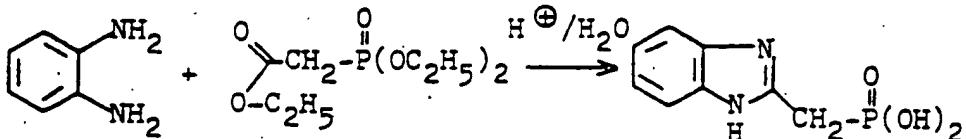
5



substituiert sein kann, worin  $\text{R}^7$  und  $\text{R}^8$  die oben genannte Bedeutung haben

in Gegenwart einer Säure umsetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise anhand der folgenden Reaktionsgleichung erläutert werden:

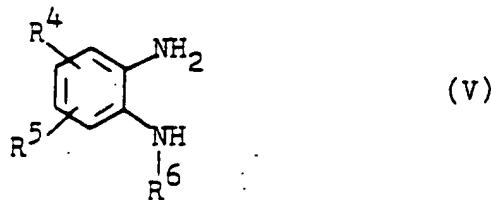


15 Carbalkoxygruppen für das erfindungsgemäße Verfahren sind Carbonsäureestergruppen, deren aliphatischer Teil aus einem geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt aus einem Niederalkylrest mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 2, Kohlenstoffatomen besteht.

Bevorzugte o-Aryldiamine für das erfindungsgemäße Verfahren sind Verbindungen der Formel

Le A 19 307

030027/0386



worin

$R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  die oben angeführte Bedeutung besitzen.

5  $\alpha$ -Arylendiamine sind an sich bekannt und können beispielweise durch Umsetzung von  $\alpha$ -Nitrochlorbenzolen mit Ammoniak oder primären Aminen und nachfolgende Reduktion hergestellt werden.

10 Beispielsweise seien die folgenden  $\alpha$ -Arylendiamine genannt:

15  $\alpha$ -Phenylendiamin, 2,3- und 3,4-Diamino-toluol, -äthylbenzol, -propylbenzol, -cumol, -isopropenylbenzol, -butylbenzol, -isobutylbenzol, -tert.-butylbenzol, -octylbenzol, -dodecylbenzol, -cyclohexylbenzol, -cyclohexenylbenzol, -diphenyl, -chlorbenzol, -brombenzol, trifluormethylbenzol, -fluorbenzol, -nitrobenzol, -methoxybenzol, -butoxybenzol, 1,2-Diamino-3,4-xylol, 1,2-Diamino-3,5-xylol, 1,2-Diamino-3-äthyl-6-methylbenzol, 1,2-Diamino-3,4,6-trimethylbenzol, 2,3-Diamino-5-chlortoluol, 1,2-Diamino-3,5-dichlorbenzol, 1,2-Diamino-3,4,5-trichlorbenzol, 3,4-Diamino-6-nitrotoluol, 3,4-Diamino-5-chloroanisol, 2,3-Diamino-5-trifluoromethylchlorbenzol, 1,2- und 2,3-Diaminonaphthalin, sowie gegebenenfalls deren (Isomeren)gemische.

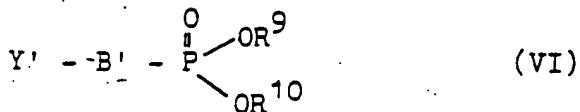
Le A 19 307

030027/0386

13

- 8 -

Bevorzugte Phosphonocarbonsäurederivate für das erfundungsgemäße Verfahren sind Verbindungen der Formel



5 worin

Y' Carboxy, Carbalkoxy und Cyano,

B' Methylen, Äthylen, Propylen, Butylen, Vinylen, Phenylvinylen; Carboxy-, Carbalkoxy- und Cyano-äthylen und -propylen; Dicarboxy-, Dicarbalkoxy- und Dicyano-propylen und -butylen, und

10 R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Niederalkyl, insbesondere Methyl und Äthyl, bedeuten.

15 Phosphonocarbonsäurederivate für das erfundungsgemäße Verfahren sind an sich bekannt: G.M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, New York, John Wiley u. Sons, Inc., (1950) 121 ff; G.M. Kosolapoff and L. Meier, Organic Phosphorus Compounds, Vol. 7, Chapter 18, "Phosphonic Acids and Derivates", John Wiley and Sons, 20 New York (1976); Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. XII/1, Organische Phosphorverbindungen, S. 348 ff. und DE-OS 2 015 068; DE-OS 2 333 151; DE-OS 2 333 353; DE-OS 2 602 030; JA-PS 077 807 (9.7.1974); DE-OS 2 621 604; DE-OS 2 621 605 und können 25 beispielsweise durch Umsetzung von Halogenalkylcarbon-

Le A 19 307

030027/0386

säureverbindungen mit Trialkylphosphiten oder durch Addition von Dialkylphosphiten an ( $\alpha, \beta$ )-ungesättigte Carbongsäurederivate hergestellt werden.

Beispielsweise seien die folgenden Phosphonocarbon-  
5 säureverbindungen genannt:

Phosphono-essigsäure, -propionsäure, -buttersäure, -iso-  
buttersäure, -pivalinsäure, -valeriansäure, -isovalerian-  
säure, -capronsäure, -isocapronsäure, -oenanthsäure,  
-caprylsäure, -caprinsäure, -laurinsäure, -stearinsäure,  
10 -acrylsäure, -methacrylsäure, -crotonsäure, -allylessig-  
säure, -hexensäure, -undecensäure, -zimtsäure, -chloro-  
zimtsäure, -methylzimtsäure, -methoxyzimtsäure, -cyclo-  
butancarbonsäure, -cyclopentancarbonsäure, -cyclohexan-  
carbonsäure, -cyclohexencarbonsäure, -cyclohexylessig-  
15 säure, -cyclohexylcapronsäure, -phenylessigsäure, -chlor-  
phenylessigsäure, -bromphenylessigsäure, -dihydrozimt-  
säure, -methyldihydrozimtsäure, -phenylpropionsäure,  
-chlorphenylbuttersäure, -phenylacrylsäure,  
-malonsäure, -methylmalonsäure, -cyclohexylmalonsäure,  
20 maleinsäure, -fumarsäure, -bernsteinsäure, -ethylbern-  
steinsäure, -dimethylbernsteinsäure, -allylbernstein-  
säure, -butylbernsteinsäure, -benzylbernsteinsäure,  
-phenylbernsteinsäure, -glutarsäure, -methylglutarsäure,  
-dimethylglutarsäure, -methylphenylglutarsäure, -adipin-  
25 säure, -trimethyladipinsäure, -pimelinsäure,  
-ethantricarbonsäure, -propantricarbonsäure, -butantri-  
carbonsäure, -pentantricarbonsäure, -hexantricarbon-  
säure, -heptantricarbonsäure.

Diphosphono-buttersäure, -valeriansäure, -isovalerian-  
30 säure, -capronsäure, -isocapronsäure, -pimelinsäure,  
-butandicarbonsäure, -pentandicarbonsäure.

Triphosphono-pentancarbonsäure sowie die gegebenenfalls gemischten Nitrile, Amide, Chloride oder Ester, wie Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- oder Phenylester, der Phosphono-, Diphosphono- und Triphosphono-carbonsäuren.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch ohne Mitwendung von zusätzlichen Säuren durchgeführt werden, insbesondere dann, wenn die Ausgangsverbindungen der Formel (IV) selbst Phosphonosäurereste enthalten. In der Regel werden jedoch für das Verfahren gemäß der Erfindung Säuren eingesetzt. Als solche seien beliebige, insbesondere starke Protonensäuren, genannt, mit Ausnahme solcher, beispielsweise Carbonsäuren, die mit den Ausgangsstoffen der Formel (III) zu Benzimidazolen reagieren können.

10 15 Beispielsweise seien Mineralsäuren, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und/oder Salpetersäure oder organische Säuren, wie Phosphonsäuren oder Sulfonsäuren, wie Methansulfinsäure, Benzolsulfinsäure, oder Toluolsulfinsäure, genannt. Die Säuren können einzeln oder im Gemisch, vorzugsweise in wäßriger Lösung eingesetzt werden.

20 25 Die Konzentration der Säuren im Reaktionsgemisch ist in weiten Grenzen variabel und richtet sich nach deren Art, Eigenschaften, Löslichkeit. Im allgemeinen setzt man die Säure in 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise in 10 bis 50 Gew.-% der Reaktionslösung ein.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren kann im allgemeinen im Temperaturbereich von 50 bis 200°C, vorzugsweise von 80 bis 120°C, durchgeführt werden. Im allgemeinen arbeitet man unter Normaldruck. Es ist jedoch auch

Le A 19 307

030027/0386

möglich, das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Unter- oder einem Überdruck durchzuführen.

Die Arbeitsweise für das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich 5 sein.

Im allgemeinen setzt man die Ausgangsverbindungen im annähernd stöchiometrischen Verhältnis miteinander um; es kann jedoch auch von Vorteil sein, das o-Arylendiamin oder die Phosphonocarbonsäure im Überschuß, beispielsweise von 5 bis 50 %, vorzugsweise 10 bis 25 %, einzusetzen. 10

Die Menge der wäßrigen Säure im Reaktionsmedium kann in weiten Grenzen schwanken und richtet sich im wesentlichen nach Art der Säure, Löslichkeit der Ausgangs- und Endprodukte sowie Reaktivität der Ausgangsstoffe. 15 Im allgemeinen setzt man in das erfindungsgemäße Verfahren 0,5 bis 5 Gew.-Teile Säure, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-Teile Säure, bezogen auf das o-Arylendiamin ein. Im allgemeinen mischt man die Ausgangsstoffe mit der wäßrigen Säure bei Raumtemperatur und erwärmt unter einem Schutzgas, beispielsweise Stickstoff oder einem Edelgas, zur Reaktionstemperatur. Es ist aber auch möglich, eine der beiden Ausgangsverbindungen zu der Lösung oder Suspension der anderen bei Reaktionstemperatur oder beide bei der Reaktionstemperatur in das Reaktionsmedium einzutragen. 20 25

Die Aufarbeitung, Isolierung und Reinigung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren erfolgt in üblicher Weise, beispielsweise durch Neutralisation des Reaktionsgemisches

5 bis zum isoelektrischen Punkt der Benzimidazolylphosphonsäuren, Absaugen, Umkristallisation oder Umfällung.

Es wurde außerdem gefunden, daß die Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren und deren Salze eine ausgeprägte korrosionsinhibierende Wirkung haben und als Korrosions-

10 inhibitoren verwendet werden können. Zur Korrosionsinhibition können sie einzeln, untereinander kombiniert oder zusammen mit anderen bekannten Korrosionsinhibitoren, wie beispielsweise Natriumbenzoat, Natrium-

15 cinnamat, Natriumnitrit, Natriumnitrat, Borax, Alkaliphosphaten, -molybdaten, -chromaten, -silikaten, Alkanolaminen oder Zinkverbindungen eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden zur Korrosionsinhibition im allgemeinen wäßrigen, wäßrig-alkoholischen, alkoholischen und/oder ölhaltigen Medien zugesetzt;

20 beispielsweise können sie eingesetzt werden als Korrosionsinhibitoren in Wärmeträgern von Kühl- oder Heizkreisläufen, Kühlschmierstoffen, Motorölen oder Sparbeizen. Durch Zusatz der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) und/oder deren Salze zu den genannten

25 Medien oder Kreislaufflüssigkeiten wird die Korrosion von Metallen, insbesondere von Kupfer und dessen Legierungen, verhindert.

Die anzuwendende Inhibitorkonzentration hängt von dem zu inhibierenden System ab. Im allgemeinen werden die erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitoren in Konzentrationen von 0,0001 bis 0,3 Gew.-%, bevorzugt von

0,001 bis 0,05 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des zu inhibierenden Mediums, eingesetzt.

Gegenüber bekannten Korrosionsinhibitoren, wie organischen Mercaptoverbindungen oder Triazolderivaten, 5 haben die erfindungsgemäßen Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren beispielsweise folgende Vorteile:

Beständigkeit und Wirksamkeit über einen breiten pH-Bereich; Stabilität gegenüber Oxidation, vornehmlich gegen Oxidation durch Luftsauerstoff; gute thermische Stabilität; Beständigkeit gegen Hydrolyse; leichte Löslichkeit, 10 insbesondere in wässrigen basischen Medien, die beispielsweise als Kreislaufflüssigkeiten in Verbrennungskraftmaschinen verwendet werden.

Die neuen Benzimidazolylalkanphosphonsäuren bzw. ihre 15 Alkalosalze eignen sich gut als Netzmittel bei der Herstellung von hochkonzentrierten wässrigen Pigment- und Füllstoffaufschlammungen. Unter hochkonzentriert wird dabei im allgemeinen ein Feststoffgehalt je nach eingesetztem Pigment oberhalb etwa 45 Gew.-%, bezogen auf das 20 Suspensionsgewicht verstanden. Derartige Pigment- bzw. Füllstoffaufschlammungen werden vielfach auch als Slurries bezeichnet (DE-OS 2 237 791, 2 233 517, 2 135 535, 2 045 141, 1 810 042, 2 044 510 und 2 611 768).

Die Vorteile bei der Verarbeitung dieser Slurries gegenüber dem pulverförmigen Pigment und Füllstoff sind in den vorstehend zitierten Offenlegungsschriften ausführlich beschrieben worden. 25

Die Zudosierung der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen zu den Pigmenten und Füllstoffen bereitet keine Schwierigkeiten, da sie in verdünnnten Laugen (NaOH, KOH, NH<sub>4</sub>OH usw.) löslich sind.  
5 Sie können daher entweder dem Wasser zugesetzt werden, in dem das Pigment dispergiert werden soll oder auch bereits beim Herstellungsprozeß auf die Oberfläche des Pigments aufgebracht werden, z.B. vor oder während der Endmahlung in einer Stift-, Kugel-, Pendel- oder Strahl-  
10 mühle.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform können schlecht transportierbare Filterkuchen mit relativ hohem Festkörpergehalt (25 bis 60 %) durch Zusatz der erfindungsgemäßen Verbindungen "verflüssigt" und in 15 dieser Form leicht (z.B. durch Pumpen) transportiert werden, beispielsweise in eine nachfolgende Trocknungs- oder Calcinierungsanlage.

Die Stelle im Produktionsgang des Pigmentes oder Füllstoffes, an der die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen zugefügt werden, ist nicht von entscheidender 20 Bedeutung.

Die Zusatzmenge selbst beträgt je nach Pigment oder Füllstoff 0,02 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-% der erfindungsgemäßen Substanzen, bezogen auf den Feststoff.

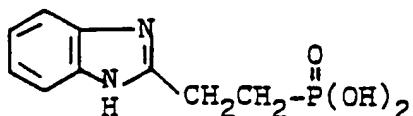
Beispiel 1

In die siedende Lösung von 259 g (2,4 Mol) o-Phenylen-diamin in 1000 g  $H_2O$  und 1000 g konzentrierter Salzsäure lässt man unter Stickstoffüberleitung unter Röhren

5 534 g (2,22 Mol) 3-Phosphonopropionsäuretriäthylester innerhalb 30 Minuten einlaufen und hält noch 15 bis 20 Stunden bei Rückflußtemperatur. Nach Erkalten löst man durch vorsichtige Zugabe (Kühlen!) von 1200 g 45 %-iger Natronlauge und ca. 500° bis 1000 ml  $H_2O$  um

10 und schüttelt die braune Lösung mit Methylchlorid mehrfach aus, bis die Methylchloridphase farblos bleibt. Anschließend wird die wäßrige Phase unter Verwendung von reichlich Aktivkohle 30 Minuten zum Rückfluß erhitzt und nach Filtration mit Salzsäure auf pH 4,5 eingestellt: helle bis bräunliche Kristalle. Man saugt ab, schlammmt die Kristalle mehrfach mit warmem Wasser auf, saugt ab und wäscht mit Wasser chloridfrei. Beim Einengen der Mutterlaugen und Waschwässer im Vakuum erhält man weiteres Material, das auf die gleiche Weise ge-

15 20 reinigt wird. Nach Trocknen im Vakuum über  $P_2O_5$  gewinnt man 405 g (80,4 % der Theorie) an 2-(Benzimidazolyl-(2))-äthanphosphonsäure als hellbeige bis farbloses, bis 300°C nicht schmelzendes Pulver.



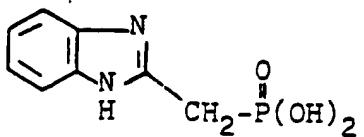
25 Ber. C 47,8 H 4,90 N 12,39 P 13,70  
Gef. 47,5 4,88 12,60 14,05

Le A 19 307

030027/0386

21  
- 27 -Beispiel 2

905 g (4,0 Mol) Phosphonoessigsäuretriäthylester lässt man bei Stickstoffüberleitung und Rühren innerhalb von 30 Minuten in die siedende Lösung von 472 g (4,2 Mol) 5 o-Phenyldiamin in 3200 g halbkonzentrierter Salzsäure einlaufen und hält noch 18 Stunden bei Rückflußtemperatur. Nach Erkalten alkalisiert man vorsichtig mit 3200 g 10 25 %-iger Natronlauge, schüttelt die Lösung 3mal mit je ca. 700 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aus, kocht dann die wäßrige Phase 15 30 Minuten mit Aktivkohle auf und stellt nach Filtration die helle klare Lösung mit konz. HCl auf pH 5 ein. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und durch mehrfaches Aufschlämmen in lauwarmem Wasser Cl-frei gewaschen. Nach Trocknen im Trockenschrank über  $\text{P}_2\text{O}_5$  erhält man 553 g (65 % der Theorie) an Benzimidazolyl-(2)-methanphosphonsäure, hellbeige bis farbloses, bis  $300^\circ\text{C}$  nicht schmelzendes Pulver.



Ber.	C 45,29	H 4,28	N 13,21	P 14,60
20 Gef.	45,55	4,32	13,55	14,95

Beispiel 3

Die Mischung aus 200 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 200 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 60 g (0,55 Mol) o-Phenyldiamin und 113,1 g (0,5 Mol)

Le A 19 307

030027/0336

Phosphonoessigsäuretriäthylester hält man unter Stickstoffüberleitung 25 Stunden bei Rückflußtemperatur, alkalisiert die Lösung nach Erkalten durch Zugabe von 500 g 40 %-iger Natronlauge unter Verdünnen mit ca. 5 1500 ml Wasser und arbeitet, wie in Beispiel 2 beschrieben, weiter auf. Man erhält 76 g (71,5 %) an Benzimidazolyl-(2)-methanphosphonsäure.

Beispiel 4

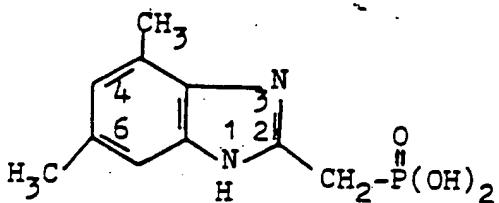
165 g  $H_2O$ , 235 g 85 %  $H_3PO_4$ , 60 g (0,55 Mol) o-Phenylen-10 diamin und 113,1 g (0,5 Mol) Phosphonoessigsäuretriäthylester werden gemischt und unter Stickstoffüberleitung 48 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Alkalisiert man nach Erkalten die dunkle Lösung mit ca. 250 g konzentriertem Ammoniak und 1000 ml  $H_2O$  und arbeitet 15 analog Beispiel 2 auf, so erhält man 71 g (66,8 % der Theorie) an Benzimidazolyl-(2)-methanphosphonsäure.

Beispiel 5

95,6 g (0,5 Mol) Phosphonopropionsäurenitrildiäthylester, 60 g (0,55 Mol) o-Phenyldiamin, 350 g konz. 20 HCl und 200 g  $H_2O$  werden unter Stickstoffüberleitung 16 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Danach fügt man Aktivkohle zu der dunklen Lösung zu, hält noch 30 Minuten bei Rückfluß, filtriert und stellt die hellrötliche Lösung mit ca. 250 g 45 %-iger Natronlauge auf pH 3 25 ein. Die grauen bis farblosen Kristalle an-2-Benzimidazolyl-(2)-äthanphosphonsäure werden abgesaugt und durch mehrfache Aufschämmung mit Wasser und Absaugen  $Cl^-$ -frei gewaschen, nach Trocknen 92,2 g (85 % der Theorie).

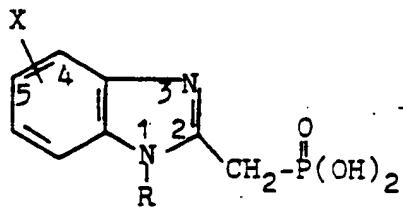
Beispiel 6

226,2 g (1 Mol) Phosphonoessigsäuretriäthylester, 220 g (1,05 Mol) 4,5-Diamino-1,3-dimethylbenzol-dihydrochlorid (97 %ig), 400 g H<sub>2</sub>O und 300 g konz. HCl werden analog Beispiel 2 miteinander umgesetzt. Man erhält 5 195 g (81 % der Theorie) an 4,6-Dimethylbenzimidazolyl-(2)-methanphosphonsäure, hellbräunliche Kristalle, die unter 300°C nicht schmelzen.



10 Ber. C 50,0 H 5,46 N 11,66 P 12,89  
Gef. 50,0 5,81 11,5 12,7

Folgende Verbindungen wurden analog Beispiel 2 hergestellt:



Le A 19 307

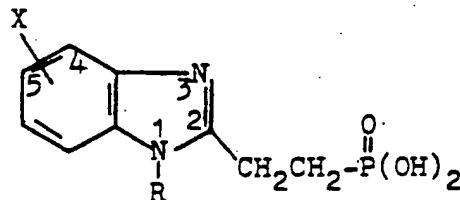
030027/0386

Q4

- 20 -

Beispiel/Ausgangsstoff	X	R	Fp	Ausbeute (%)
7 3,4-Diaminotoluol	5-CH <sub>3</sub>	H	-	55,7
8 4-Chlor-1,2-diaminobenzol	5-Cl	H	-	71,3
9 o-Toluylendiamin <sup>+)</sup> (Isomerengemisch ca. 1:1)	4(5)-CH <sub>3</sub>	H	-	53,5
10 N-Benzyl-o-phenylen- diamin	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	61,7
11 N-Phenyl-o-phenylen- diamin	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	32

Folgende Verbindungen wurden analog Beispiel 1 unter Verwendung von 3-Phosphonopropionsäuretrimethylester anstelle des -triäthylesters hergestellt:



Beispiel/Ausgangsstoff	X	R	Fp	Ausbeute (%)
12 N-Methyl-o-phenylen- diamin	H	CH <sub>3</sub>	228°C <sup>++</sup>	62
13 4-Nitro-1,2-diaminobenzol	5-NO <sub>2</sub>	H	-	33,5
14 4-Methoxy-1,2-diaminobenzol	5-OCH <sub>3</sub>	H	-	59
15 o-Toluylendiamin <sup>+)</sup> (Isomerengemisch ca. 1:1)	4(5)-CH <sub>3</sub>	H	280°C Zers.	82,7

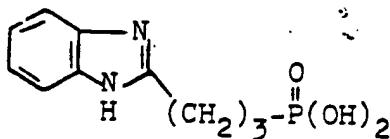
+ ) 2,3- und 3,4-Diaminotoluol; ++ ) 4 Teile H<sub>2</sub>O

Le A 19 307

030027/0386

Beispiel 16

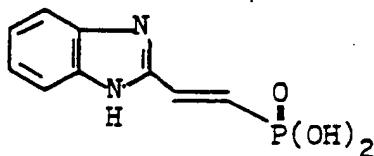
Setzt man 110 g (0,43 Mol) 4-Phosphonobuttersäuretri-  
methyl ester und 48,6 g (0,45 Mol) o-Phenyldiamin ent-  
sprechend Beispiel 1 in 200 g konz. HCl und 200 g H<sub>2</sub>O  
5 miteinander um, so erhält man 52,5 g (51,5 %) an  
3-Benzimidazolyl-(2)-propanphosphonsäure, hellgraue  
Kristalle vom Fp. ca. 280°C Zers.



Ber.	C 50,00	H 5,46	N 11,66	P 12,89
10 Gef.	50,30	5,17	11,75	13,20

Beispiel 17

86,5 g (0,80 Mol) o-Phenyldiamin werden mit 167 g  
(0,75 Mol) Dimethylphosphonoacrylsäuremethylester, ent-  
sprechend Beispiel 1, in 600 g halbkonzentrierter Salz-  
15 säure umgesetzt. Die Ausbeute an 2-Benzimidazolyl-(2)-  
vinylphosphonsäure, beige bis farblose nicht schmelzende  
Kristalle, beträgt 75,8 % der Theorie (128 g).



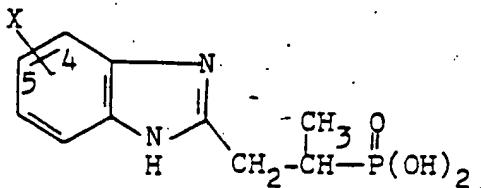
Ber.	C 48,22	H 4,05	N 12,50	P 13,82
20 Gef.	48,30	4,35	12,45	14,12

Le A 19 307

030027/0386

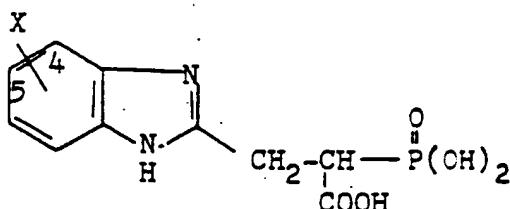
- 22 -

Gemäß der Verfahrensweise von Beispiel 1 werden unter Verwendung von 3-Dimethylphosphonobuttersäureäthylester folgende Verbindungen erhalten:



5	Beispiel/Ausgangsstoffe	X	Fp	Ausbeute (%)
	18 2,3-Diaminotoluol	4-CH <sub>3</sub>	-	69,7
	19 o-Toluylendiamin (Isomerengemisch ca. 1:1)	4(5)-CH <sub>3</sub>	-	61,3

10 Gemäß der Verfahrensweise von Beispiel 1 werden unter Verwendung von Dimethylphosphonobernsteinsäurediethyl-ester folgende Verbindungen erhalten:



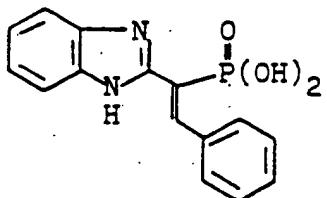
Beispiel/Ausgangsstoffe	X	Fp...	Ausbeute (%)
15 20 o-Phenyldiamin	H	-	73,4
21 3,4-Diaminotoluol	5-CH <sub>3</sub>	-	61,7

Le A 19 307

930027/0335

27  
- 23 -Beispiel 22

Setzt man analog Beispiel 1 78 g (0,25 Mol) 2-Phosphono-  
zimtsäuretriäthylester mit 32,5 g (0,3 Mol) o-Phenylen-  
diamin in 300 g halbkonzentrierter Salzsäure um, so er-  
5 hält man 25 g (33,3 % der Theorie) an 8-/Benzimidazolyl-  
(2)7-/B-styrolphosphonsäure, beige nicht schmelzende  
Kristalle.



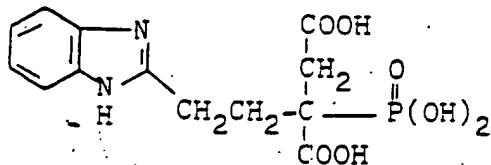
Ber.	C 60,00	H 4,36	N 9,33	P 10,32
10 Gef.	58,99	4,59	9,59	10,80

Beispiel 23

40,5 g (0,375 Mol) o-Phenyldiamin, 271,2 g (0,5 Mol)  
Phosphonobutantricarbonsäure (50 %ig in Wasser) und  
100 ml Wasser werden 30 Stunden unter Stickstoff am  
15 Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten saugt man die ausge-  
schiedenen Kristalle ab und kristallisiert aus 15 Teilen  
Wasser unter Zusatz von Aktivkohle um. Man erhält  
63,5 g (49,6 % der Theorie) an 3-/Benzimidazolyl-(2)7-  
1-carboxy-1-carboxymethyl-propanphosphonsäure, farb-  
20 lose nicht schmelzende Kristalle.

Le A 19 307

030027/0386

28  
- 24 -

Ber. C 45,45 H 4,38 N 8,20 P 9,05  
 Gef. 45,10 4,13 8,37 9,35

Beispiel 24

5 Prüfung als Korrosionsinhibitor

Als Prüflinge wurden 65 x 23 x 2 mm blank gebeizte und entfettete Kupferbleche verwendet; als Testlösung diente künstliches Meerwasser nach ASTM D 665-IP 135, welchem der jeweils zu prüfende Korrosionsinhibitor zugegeben 10 wurde. Während der Versuchsdauer von 7,5 Stunden befanden sich die Prüflinge vollkommen eingetaucht in der 55°C warmen Testlösung, in die ca. 100 ml Luft/min eingeleitet wurde.

Nach dem Test wurden die Prüflinge 15 Sekunden lang 15 in halbkonzentrierter Salzsäure gereinigt und mit Wasser und Aceton gewaschen. Vor und nach dem Versuch wurden die trockenen Prüflinge gewogen. Die so erhaltenen Massenverluste, bezogen auf die Fläche  $\text{m}^2$  sowie das Aussehen der Prüflinge und der Testlösungen nach den 20 Versuchen sind in der Tabelle I aufgeführt.

Le A 19 307

030027/0386

Tabelle I

Korrosionsinhibitor

Anwendungs-  
konzentration  
in ppm

Aussehen nach dem Test  
der Prüflinge  $t$  der Testlösung

		flächenbezo- gener Massen- verlust in g/m <sup>2</sup>		
ohne	-	3,25	stark korrodiert	starke Kupfer- salz-Fällung
1-Carboxy-2-(5-methylbenz- imidazolyl-(2)-7- ethanphos- phorsäure (Beispiel 21)	50	0,66	geringe dunkle Anlauffarbe	klar
2-(2-Nitrobenzimidazolyl- (2)- ethanphosphorsäure (Beispiel 13)	50	0,36	geringe dunkle Anlauffarbe	klar
2-(Benzimidazolyl-(2)-7- 1-carboxy- ethanphosphos- phorsäure (Beispiel 20)	50	0,93	geringe dunkle Anlauffarbe	Spur Kupfer- salz-Fällung
2-(4-(5)-Methylbenzimidazolyl- (2)- ethanphosphorsäure (Beispiel 15)	50	0,69	geringe dunkle Anlauffarbe	Spur Kupfer- salz-Fällung
5-Chlorbenzimidazolyl-(2)-7- methanphosphorsäure (Beispiel 8)	50	0,27	geringe dunkle Anlauffarbe	klar
3-(Benzimidazolyl-(2)-7-propan- phosphorsäure (Beispiel 16)	50	0,72	geringe dunkle Anlauffarbe	Spur Kupfer- salz-Fällung

28555659

30  
- 26 -Beispiel 25

Herstellung einer fließfähigen lagerstabilen hochkonzentrierten wässrigen Titandioxidaufschlammung mit Hilfe von Benzimidazolalkanphosphonsäuren

5 Als Pigment wurde ein Handelsprodukt, ein unbehandelter Anatas mit 99 %  $TiO_2$ -Gehalt, eingesetzt. Das Pigment ist gut dispergierbar aufgrund der durchgeföhrten Raymond-Mahlung.

10 Die bei der Slurry-Herstellung eingesetzten Hilfs- bzw. Netzmittelmengen betrugen 0,3 % der erföndungsgemäßen Substanzen, bezogen auf das  $TiO_2$ -Pigment.

15 Als Vergleichsprobe wurde eine Slurry ohne jeglichen Netzmittelzusatz hergestellt und eine weitere mit 0,3 % Polyphosphat (A), einen für diese Anwendungsgebiete weit verbreiteten Hilfsstoff.

20 Die Herstellung der Slurries erfolgte, indem zunächst das Hilfs- bzw. Netzmittel als 10 %-ige alkalische Lösung vorgelegt wurde (z.B. 2,16 g). Um eine Beeinflussung durch die hohe Härte des zur Verfügung stehenden Leitungswassers zu vermeiden, wurde nur mit destilliertem Wasser gearbeitet. Anschließend wird mit Wasser aufgefüllt entsprechend dem später gewünschten Festkörpergehalt (z.B. 28,00 g minus 2,16 g = 25,84 g). Anschließend wird unter Röhren die abgewogene Menge 25 Pigment zugegeben (z.B. 72 g). Danach wird die gesamte Aufschlammung bei möglichst hoher Umdrehungszahl mit Hilfe eines Dissolvers ca. 15 Minuten dispergiert.

Le A 19 307

030027/0386

Die gemessenen Viskositäten sollen dann bei möglichst hohem Festkörpergehalt möglichst niedrig sein. Die Viskositäten (Pascal·Sekunden, abgekürzt Pa·sec) werden mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters bestimmt, wenn

5 möglich bei gleicher oder bei der jeweils höchstmöglichen Schergeschwindigkeit  $D$  [ $s^{-1}$ ]. Die Messungen erfolgen nach 1 Tag und nach etwa 2- bis 3-wöchiger Lagerung.

10 Für eine gute Slurry ist es wichtig, daß nicht nur die Viskositäten möglichst konstant bleiben, sondern daß sich möglichst wenig Bodensatz während der Lagerzeit von ca. 2 bis 3 Wochen bildet bzw. daß ein Bodensatz leicht wieder aufrührbar ist. Diese Prüfung erfolgte durch Rühren der Slurries mit einem Spatel per Hand.

15 Deutliche Unterschiede im Lagerstabilitätsverhalten lassen sich mit dieser relativ groben Methode aber schnell und gut feststellen.

Die Ergebnisse sind der Tabelle II zu entnehmen.

20 Im Vergleich zur Nullprobe, ohne Netzmittel, zeigen die erfindungsgemäßen Substanzen ihre gute Eignung durch einen höheren Festkörpergehalt bei einer gleichzeitig niedrigeren Viskosität. In bezug auf das Vergleichsnetzmittel ist die Lagerstabilität (Viskosität, Bodensatz, Verarbeitbarkeit) der mit den erfindungsgemäßen Substanzen hergestellten Slurries deutlich besser.

#### Beispiel 26

Herstellung einer fließfähigen, lagerstabilen hochkonzentrierten wässrigen  $TiO_2$ -Aufschlammung

Le A 19 307

030027/0336

Die Herstellung und Messung der Slurries erfolgte wie unter Beispiel 25 beschrieben.

Als Pigment wurde wieder ein Handelsprodukt, ein unbehandeltes Anataspigment mit 99 %  $TiO_2$ -Gehalt eingesetzt.

5 Im Unterschied zu den im Beispiel 25 verwendeten Anataspigment zeichnet sich dieses Pigment infolge einer Dampfstrahlmahlung durch eine besonders gute Dispergierbarkeit aus.

10 Die Ergebnisse sind der Tabelle III zu entnehmen. Im Vergleich zur Nullprobe haben die Slurries mit den Netzmitteln einen höheren Festkörpergehalt. Die Aufschlammungen mit den erfindungsgemäßen Substanzen verhalten sich in der Lagerstabilität günstiger als die Aufschlammung mit Polyphosphat (A).

15 Beispiel 27

Herstellung einer fließfähigen, lagerstabilen hochkonzentrierten wässrigen Eisenoxidgelb-Aufschlammung

20 Als Pigment wurde ein Handelsprodukt, ein Eisenoxidgelbpigment ( $\alpha FeOOH$ ) mit einem  $Fe_2O_3$ -Gehalt von 86 % und der vorherrschenden Teilchengröße der nadelförmigen Primärteilchen von  $0,1 \times 0,7 \mu m$  eingesetzt.

Als Vergleichsslurries wurden neben der Nullprobe Slurries mit Polyphosphat (A) und Aminotrimethylenphosphonsäure (B) hergestellt.

25 Die Herstellung und Messung der Slurries erfolgte wie unter Beispiel 25 beschrieben.

Le A 19 307

030027/0386

Die Ergebnisse sind der Tabelle IV zu entnehmen.

Bei diesem schwer "zu verflüssigenden" Pigment (aufgrund der Nadelstruktur der Primärteilchen) sind die Unterschiede zwischen der Nullprobe und den Slurries mit Netzmitteln geringer als in den Beispielen 25 und 26.  
5 Die erfindungsgemäßen Substanzen sind im Lagerverhalten günstiger als die Vergleichssubstanzen A und B.

#### Beispiel 28

10 Herstellung einer fließfähigen lagerstabilen hochkonzentrierten wässrigen Eisenoxidschwarz-Aufschlammung

15 Als Pigment wurde ein Handelsprodukt, ein Eisenoxid-schwarzpigment ( $Fe_3O_4$ ) mit 94 %  $Fe_2O_3$  eingesetzt. Als Vergleichsslurries wurden neben der Nullprobe Aufschlammungen mit Polyphosphat (A) und 2-Aminophosphonobutantricarbonsäure-1,2,4 (C) eingesetzt.

Herstellung und Prüfung der Slurries erfolgte gemäß Beispiel 25.

Die Ergebnisse sind in Tabelle V zusammengefaßt.

20 Mit den erfindungsgemäßen Substanzen und den Vergleichsnetzmitteln lassen sich Slurries mit einem Festkörpergehalt von 65 % herstellen (Nullprobe nur 60 %). Alle Slurries sind gut lagerstabil. Die zum Vergleich herangezogenen Netzmittel und die erfindungsgemäßen Substanzen verhalten sich gleich gut.

Le A 79 307

030027/0386

34  
- 30 -Beispiel 29

Herstellung einer fließfähigen lagerstabilen hochkonzentrierten wässrigen  $TiO_2$ -Aufschlämmung

5 Herstellung und Prüfung der Slurries erfolgte wie unter Beispiel 25 angegeben.

Die Ergebnisse sind der Tabelle VI zu entnehmen.

Als Vergleichsslurries wurden neben der Nullprobe wieder die vorstehend aufgeführten Netzmittel A, B und C eingesetzt.

10 Die erfindungsgemäßen Substanzen und die anderen Netzmittel ergeben im Vergleich zu der Nullprobe Slurries mit deutlich höheren Festkörpergehalten.

Le A 19 307

030027/0386

Tabelle II

Netzmittel	%	FK	Viskosität				Allgemeines Aussehen nach 10 Tagen
			nach 1 Tag $D[s^{-1}]Pa\cdot sec$	10 Tagen $D[s^{-1}]Pa\cdot sec$			
-	-	65	98,3	13,1	98,3	13,2	pastös, noch verarbeitbar
A	0,3	72	79,37	19,5	nm		fest, nicht mehr verarbeitbar
Beispiel 20	0,3	72	137,1	1,9	59,2	4,3	schwach strukturviskos, nach leichtem Rühren
Beispiel 21	0,3	72	137,1	1,3	137,1	1,9	sofort flüssig gut verarbeitbar

FK = Festkörper [%]

nm = nicht meßbar infolge zu hoher Viskosität oder eines nicht mehr aufrührbaren, festen Bodensatzes

Tabelle III

Netzmittel	%	FK	Viskosität				Allgemeines Aussehen nach 14 Tagen
			nach 1 Tag $D[s^{-1}]Pa\cdot sec$	14 Tagen $D[s^{-1}]Pa\cdot sec$			
-	-	65	43,35	0,09	43,35	0,09	strukturviskos; gut verarbeitbar
A	0,3	72	nm	nm			fest; nicht mehr verarbeitbar
Beispiel 8	0,3	72	42,45	12,1	42,45	12,7	pastös, noch verarbeitbar
Beispiel 9	0,3	72	42,45	15,8	42,45	16,7	pastös, noch verarbeitbar

Le A 19 307

980027/0386

36  
- 32 -Tabelle IV

Netzmittel	%	FK	Viskosität		Allgemeines Aussehen nach 14 Tagen	
			nach 1 Tag D <sub>1</sub> <sup>-1</sup> /Pa.sec	14 Tagen D <sub>1</sub> <sup>-1</sup> /Pa.sec		
-	-	-8	98,3	6,4	98,3	5,6
A	0,3	50	nm	nm		
B	0,3	50	111,2	0,02	nm	
Beispiel 21	0,3	50	103,9	1,4	98,3	3,2
Beispiel 9	0,3	50	98,3	4,4	98,3	4,4
Beispiel 15	0,3	50	98,3	6,2	98,3	4,3
Beispiel 8	0,3	50	103,9	1,1	103,9	1,3

Tabelle V

Netzmittel	%	FK	Viskosität		Allgemeines Aussehen nach 14 Tagen	
			nach 1 Tag D <sub>1</sub> <sup>-1</sup> /Pa.sec	14 Tagen D <sub>1</sub> <sup>-1</sup> /Pa.sec		
-	-	60	103,9	1,1	98,3	1,4
A	0,3	65	98,3	2,5	98,3	2,7
C	0,3	65	103,9	1,6	98,3	2,0
Beispiel 9	0,3	65	98,3	2,4	98,3	2,6
Beispiel 21	0,3	65	103,9	1,7	98,3	1,7

Le A 19 307

Tabelle VI

Netzmittel	%	FK	Viskosität				Allgemeines Aussehen nach 14 Tagen
			nach 1 Tag	14 Tagen	$D/s^{-1}$	$D/s^{-1}$	
			Pa.sec	Pa.sec			
-	-	63	103,9	2,1	98,3	3,0	leicht pastös, verarbeitbar
A	0,3	72	111,2	0,09	111,2	0,14	strukturviskos; nach Rühren sofort flüssig
B	0,3	72	111,2	0,05	111,2	0,08	gut verarbeitbar
C	0,3	72	111,2	0,03	111,2	0,03	flüssig, gut verarbeitbar
Beispiel 8	0,3	72	103,9	0,31	103,9	0,93	dickflüssig, verarbeitbar
Beispiel 7	0,3	72	103,9	0,83	103,9	1,42	dickflüssig, verarbeitbar
Beispiel 7	0,3	72	103,9	0,82	103,9	1,17	dickflüssig, verarbeitbar

Le A 19 307

930027/0386

SO Ger. Offen., 38 pp.

CODEN: GWXXBX

PI DE2855659 800703

AI 78DE-2855659 781222

DT Patent

LA German

=> s 76300-86-2

AN 1985:602685 CAPLUS

DN 103:202685

TI Determination of the effect of functional groups in  
nitrogen-containing inhibitors on corrosion prevention efficiency

AU Kuron, D.; Botta, A.; Graefen, H.

CS Bayer A.-G., Leverkusen, 5090/1, Fed. Rep. Ger.

SO Werkst. Korros. (1985), 36(9), 407-19

CODEN: WSKRAT; ISSN: 0043-2822

DT Journal

LA German

LAN 1981:47477 CAPLUS

DN 94:47477

TI Benzimidazolyl-2-alkanephosphonic acids

IN Botta, Artur; Rother, Heinz Joachim; Teichmann, Guenther

PA Bayer A.-G., Fed. Rep. Ger.

SO Ger. Offen., 38 pp.

CODEN: GWXXBX

PI DE2855659 800703

AI 78DE-2855659 781222

DT Patent

LA German

=> s 53233-91-3

AN 1974:437323 CAPLUS

DN 81:37323

TI Prostanoic acid derivatives

IN Bowler, Jean; Mallion, Keith B.; Richardson, Dora Nellie; Brown,  
Edward Douglas; Marsham, Peter R.

PA Imperial Chemical Industries Ltd.

SO Ger. Offen., 86 pp.

CODEN: GWXXBX

PI DE2348632 740411

PRAI 72GB-0044652 720927

=> s de02855659  
L2 0 DE02855659

=> s de2855659  
L3 1 DE2855659

=> d 13 abs

L3 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 1997 DERWENT INFORMATION LTD  
AN 80-48305C [28] WPINDEX  
AB DE 2855659AUPAB: 930902  
Benzimidazoyl-2-alkane-phosphonic acids of formula (I) are claimed

in which R1 and R2 are H, low alkyl, phenyl, halogen,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{NO}_2$ , low alkoxy, or together form a fused benzene ring; R3 is H, low alkyl, or phenyl or benzyl (opt. substd. by low alkyl or halogen) and A is a 1-15C opt. branched (un)-satd. divalent hydrocarbon gp. (opt. substd. by low alkyl, halogen-substd. phenyl, C OOH or phosphonic acid gp.). (I) may also be in the form of salts with (in)organic bases and acids.

(I) are useful as corrosion inhibitors, e.g. at 0.0001-0.3 wt.% addn. to aq., aq.-alcoholic, alcoholic and oil-contg. media such as heating fluids, cooling circuits, lubricants, motor oils, etc. (I) are also useful as wetting agents in the prodn. of highly conc. (>45 wt.% solids) pigment- and filler slurries having good pumpability.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**